

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-049433

(43)Date of publication of application : 20.02.2001

(51)Int.Cl.

C23C 16/26
C08J 7/04
// C08L101:00

(21)Application number : 11-218831

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 02.08.1999

(72)Inventor : KAMO HIROSHI
SAITO HIDETOSHI

(54) RESIN SUBSTRATE COATED WITH AMORPHOUS CARBON FILM AND FILM FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable extremely high hardness and transparency to be compatible by coating an amorphous carbon film in such a manner that the concn. of hydrogen atoms contained in the carbon film gradually reduces from the grain boundary layer between a resin substrate and the carbon film toward the outermost surface layer of the carbon film.

SOLUTION: The position of a substrate holder is set to plasma so as to satisfy $\frac{L-D}{D} \leq 0.5$, and, by using a plasma CVD method, an amorphous carbon film is applied on a resin substrate in such a manner that the concn. of hydrogen atoms contained in the carbon film on the grain boundary layer between the resin substrate and the carbon film is controlled to $\geq 2.0 \times 10^{22}$ atoms/cm³, and the concn. of hydrogen atoms contained in the carbon film on the outermost surface layer of the carbon film is $\leq 1.8 \times 10^{22}$ atoms/cm³, and the concn. of hydrogen atoms contained in the carbon film gradually reduces from the grain boundary layer between the resin substrate and the carbon film toward the outermost surface layer of the carbon film. L denotes the shortest distance from the center of a waveguide to the substrate holder, and D denotes the longest distance from the center of the waveguide to the edge of plasma generated in the direction of the substrate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-49433

(P2001-49433A)

(43)公開日 平成13年2月20日(2001.2.20)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード*(参考)
C 2 3 C 16/26		C 2 3 C 16/26	4 F 0 0 6
C 0 8 J 7/04	CFD	C 0 8 J 7/04	CFDD 4 K 0 3 0
// C 0 8 L 101:00			

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平11-218831

(22)出願日 平成11年8月2日(1999.8.2)

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 加茂 弘

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

(72)発明者 斉藤 秀俊

新潟県長岡市上富岡町1603-1

(74)代理人 100094709

弁理士 加々美 紀雄 (外2名)

Fターム(参考) 4F006 AA22 AA36 AB73 BA02 BA07

CA08 DA01

4K030 AA09 AA10 BA61 BB05 CA01

FA01 LA01

(54)【発明の名称】 非晶質炭素膜が被覆された樹脂基体及び成膜方法

(57)【要約】

【課題】 極めて高い硬度と極めて高い透明性を両立できた非晶質炭素膜が被覆された樹脂基体とその成膜方法を提供すること。

【解決手段】 樹脂基体と炭素膜との界面層から炭素膜の最外表面層にかけて炭素膜中含有水素原子濃度が傾斜的に減少するように非晶質炭素膜を樹脂基体に被覆する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 樹脂基体と炭素膜との界面層から炭素膜の最外表面層にかけて炭素膜中含有水素原子濃度が傾斜的に減少するように非晶質炭素膜が被覆された樹脂基体。

【請求項 2】 樹脂基体と炭素膜との界面層の炭素膜中の含有水素原子濃度が $2.0 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^3$ 以上で、炭素膜の最外表面層の炭素膜中の含有水素原子濃度が $1.8 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の非晶質炭素膜が被覆された樹脂基体。

【請求項 3】 $|(L-D)/D| \leq 0.5$ を満たすように、プラズマに対して基体ホルダーの位置を設定し、プラズマ CVD 法を用い、a) 樹脂基体と炭素膜との界面層から炭素膜の最外表面層にかけて炭素膜中含有水素原子濃度が傾斜的に減少するように、あるいは b) 樹脂基体と炭素膜との界面層の炭素膜中の含有水素原子濃度が $2.0 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^3$ 以上で、炭素膜の最外表面層の炭素膜中の含有水素原子濃度が $1.8 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であり、樹脂基体と炭素膜との界面層から炭素膜の最外表面層にかけて炭素膜中含有水素原子濃度が傾斜的に減少するように、樹脂基体上に非晶質炭素膜を被覆する成膜方法。(L: 導波管の中心から基体ホルダーまでの最短距離、D: 導波管の中心から基体方向に発生したプラズマの端までの最長距離)

【請求項 4】 プラズマの発生源が、マイクロ波を用いることを特徴とする請求項 3 記載の成膜方法。

【請求項 5】 負の基体バイアス絶対値が、樹脂基体と炭素膜との界面の炭素膜層成膜時に 0 V 以上 100 V 以下、炭素膜の最外表面層成膜時に 10 V 以上 5000 V 以下にして成膜することを特徴とする請求項 3 または 4 記載の成膜方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は極めて高い耐摩耗性と透明性の両立した非晶質炭素膜が被覆された樹脂及びその成膜方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般にプラズマ CVD (Chemical Vapor Deposition) 法を用い、硬質炭素薄膜を樹脂基体上に被覆するのは、プラズマが高温であるために、樹脂基体が溶融してしまい、容易ではない。公知の方法では、スパッタ法やイオンプレーティング法やイオンビーム法が知られているが、含有水素量制御が困難である。特開昭 60-217148 号公報には、高周波 (13.56 MHz) 電源により、樹脂基体上に硬質炭素膜を被覆する技術が開示されているが、硬度と透明性の両立という意味では十分でない。特開平 1-167211 号公報では、膜を交互に層状に析出させ、膜応力が小さく、表面平滑性に優れたダイヤモンドライク炭素膜を得る技術が

開示されているが、基体温度が数百度に達しており、樹脂基体の溶融や変形などの問題があり、樹脂基体被覆には適用できない。特開平 6-88209 号公報には、高周波 (13.56 MHz) 電源により、樹脂基体上に硬質炭素膜を被覆する技術が開示されているが、やはり固体炭素蒸着法であるため、含有水素量制御が困難であり、しかも硬度と透明性の両立という観点において十分でない。特開平 10-1305 号公報には、炭素膜中の含有水素量を小さくすることで硬度化する技術が開示されているが、樹脂基体上に被覆するという観点と透明性という観点において十分でない。

【0003】 一般に、非晶質炭素薄膜の特性は、硬度、表面平滑性、化学的安定性、耐熱性、絶縁性、耐薬品性、ガスバリア性など、優れた特性を示すが、それらは非晶質炭素膜の分子構造と大きく相関している。また非晶質炭素膜の分子構造を支配するパラメーターとして、

(1) 炭素の sp^3 、 sp^2 、 sp 成分比、(2) 含有水素原子量、(3) 骨格構造に組み込まれる炭素、水素以外の原子の種類及び量、等が考えられる。従って、これらのパラメーターを制御することは、合目的的に炭素薄膜被覆する技術を確立する上で、重要である。一般に、これらのパラメーターを制御するためには、いくつか知られた公知の炭素薄膜成膜方法、例えば、スパッタ法やイオンプレーティング法やイオン化蒸着法などに比べて、炭化水素ガスを流し、プラズマ発生エネルギー源としてマイクロ波を用い、基体にバイアス (高周波など) をかけることのできるマイクロ波プラズマ CVD 法が優れる。また本発明の目的である、高硬度で高い透明性を発現できる比較的ダイヤモンド性が高い膜を成膜するためにも、エネルギー密度の高いマイクロ波プラズマ CVD 法が優れている。ところが、一般には、マイクロ波放電は、電子密度が $10^{11} (\text{cm}^{-3})$ 、ガス温度 $\sim 1000 (\text{K})$ と大きく、高周波放電 (電子密度が $10^{11} \sim 10^{12} (\text{cm}^{-3})$ 、ガス温度 $\sim 700 (\text{K})$) と比べても、耐熱性の低い基体、例えば、樹脂基体に炭素薄膜を被覆するのには適していない。すなわち、マイクロ波プラズマを用い、炭素薄膜被覆しようとする、基体ホルダーを冷却しながら実施しても、樹脂基体を溶融させたり、発泡させてしまったり、基体を変形させてしまうなどの問題があった。またできたとしても非常に軟質な炭素膜を被覆できるだけであった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、樹脂表面改質のために、マイクロ波プラズマ CVD 法を用い、樹脂基体を変形、溶融させることなく、樹脂基体上に炭素膜を被覆し、極めて高い硬度と極めて高い透明性を両立することを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、このような現状に鑑み、樹脂基体上に被覆する炭素膜の構造を含

有水素原子濃度の異なる炭素膜の多層構造とし、さらに樹脂基体側から最外表面層にかけて、含有水素原子濃度が低くなるような多層構造を、プラズマの大きさと基体ホルダーの位置関係を制御し、また基体バイアスを基体樹脂側炭素膜層成膜時では極力小さくし、最外表面側炭素膜層成膜時では大きくすることにより、樹脂基体を変形させることなく、高硬度と高透明性を両立した炭素膜を被覆できることを見いだした。

【0006】すなわち、本発明は、樹脂基体と炭素膜との界面層から炭素膜の最外表面層にかけて炭素膜中含有水素原子濃度が傾斜的に減少するように非晶質炭素膜が被覆された樹脂基体を提供するものである。さらに樹脂基体と炭素膜との界面層の炭素膜中の含有水素原子濃度が $2.0 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^3$ 以上で、炭素膜の最外表面層の炭素膜中の含有水素原子濃度が $1.8 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であることを特徴とする樹脂基体と炭素膜との界面層から炭素膜の最外表面層にかけて炭素膜中含有水素原子濃度が傾斜的に減少するように非晶質炭素膜が被覆された樹脂基体を提供するものである。

【0007】また本発明に従えば、この非晶質炭素膜が被覆された樹脂基体は、 $|(L-D)/D| \leq 0.5$ を満たすように、プラズマに対して基体ホルダーの位置を設定し、プラズマCVD法を用い、a) 樹脂基体と炭素膜との界面層から炭素膜の最外表面層にかけて炭素膜中含有水素原子濃度が傾斜的に減少するように、あるいは、b) 樹脂基体と炭素膜との界面層の炭素膜中の含有水素原子濃度が $2.0 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^3$ 以上で、炭素膜の最外表面層の炭素膜中の含有水素原子濃度が $1.8 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であり、樹脂基体と炭素膜との界面層から炭素膜の最外表面層にかけて炭素膜中含有水素原子濃度が傾斜的に減少するように、樹脂基体上に非晶質炭素膜を成膜することで製造することができる (L: 導波管の中心から基体ホルダーまでの最短距離、D: 導波管の中心から基体方向に発生したプラズマの端までの最長距離)。さらに、本発明に従えば、プラズマの発生源が、マイクロ波を用いることを特徴とし、負の基体バイアス絶対値が、樹脂基体と炭素膜との界面の炭素膜層成膜時に 0V 以上 100V 以下、炭素膜の最外表面層成膜時に 10V 以上 5000V 以下にし、かつ $|(L-D)/D| \leq 0.5$ を満たすように、プラズマに対して基体ホルダーの位置を設定し、プラズマCVD法を用い、a) 樹脂基体と炭素膜との界面層から炭素膜の最外表面層にかけて炭素膜中含有水素原子濃度が傾斜的に減少するように、あるいは、b) 樹脂基体と炭素膜との界面層の炭素膜中の含有水素原子濃度が $2.0 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^3$ 以上で、炭素膜の最外表面層の炭素膜中の含有水素原子濃度が $1.8 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であり、樹脂基体と炭素膜との界面層から炭素膜の最外表面層にかけて炭素膜中

含有水素原子濃度が傾斜的に減少するように、樹脂基体上に非晶質炭素膜を成膜することで製造することができる。

【0008】以下、本発明を詳細に説明する。

【0009】本発明に用いられる樹脂は、アクリル酸、メタクリル酸、これらの酸のエステルまたはアクリロニトリルの重合体及び共重合体、特にポリメチルメタクリレートなどに代表されるアクリル系ポリマー、あるいはポリ(ビスフェノール-Aカーボネート)に代表されるポリカーボネート、あるいはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどに代表されるポリエステル、あるいはナイロン6、ナイロン6、6に代表されるポリアミド、あるいはポリイミドやポリアラミド、あるいはポリエチレン、ポリプロピレンなどに代表されるポリオレフィン、あるいはポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体水添物、などに代表されるスチレン系ポリマー、あるいはポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、テフロンなどに代表されるハロゲン系ポリマー、あるいはポリアリレート、ポリエーテルサルホン、ポリフェニレンサルファイド、液晶ポリマーなどに代表されるスーパーエンジニアリングプラスチックなどがあげられる。特に、本発明による高透明性炭素膜の特性を活かす意味において、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアリレート、アラミドなどに代表される透明性プラスチックが好適である。また樹脂基体としての形状には特に制限はなく、シート、フィルム、ボトル、射出成形品、押出成形品などが選ばれる。

【0010】本発明でいう非晶質炭素膜とは、非晶質のダイヤモンドライクカーボンであり、ダイヤモンド、グラファイト、ポリマーの各成分を含んでいる。ここでポリマーとは3次元的にネットワークを形成し、かつ含有水素原子の多い炭化水素構造である。またこれらの構造を支配するパラメーターとして含有水素原子量、sp³炭素成分比などが考えられ、それらにより、非晶質炭素膜の物性が大きく異なる。一般に含有水素量が小さく、sp³炭素成分比が大きいほど、よりダイヤモンドライクになり、硬質となる。

【0011】本発明によれば、最初に樹脂基体と炭素膜の界面側に第1層として、含有水素量濃度の大きい軟質な炭素膜が被覆される。これは、含有水素が多いため、内部ひずみが小さく、無色透明で樹脂との基体密着性に優れ、次なる硬質膜層とのバインダーとなる。さらに、樹脂基体よりも耐熱性、熱伝導性に優れた層となり、次なる硬質膜層を成膜することを可能とする。次に第2層として、負の基体バイアスを印加することで、プラズマ内で発生した炭化水素イオンエネルギーを加速し、含有

水素の少ない硬質膜を得ることができる。樹脂基体上に直接第2層と同条件で成膜を実施しようとすると、樹脂基体の耐熱性が不足するため、樹脂基体が熔融したり、発泡したり、樹脂の変形をとまなう。さらに傾斜的に第3層、第4層と最外表面層へいくほど、含有水素量を小さくするように、非晶質炭素膜の多層膜としてもよい。さらに、含有水素量が小さくなるにつれ、炭素膜自身のもつ屈折率が大きくなるが、各層間の屈折率の差が小さくなり、高い透明性が発現されることがわかった。したがって、高い透明性と高い硬度を両立することができる。

【0012】さらに本発明の成膜方法によれば、発生したプラズマの大きさに対し、適当な位置に基体あるいは基体ホルダーを設置することにより、樹脂基体の変形、ダメージを伴うことなく、硬質炭素薄膜を成膜することができる。すなわち、L：導波管の中心から基体ホルダーまでの最短距離、D：導波管の中心から基体方向に発生したプラズマの端までの最長距離、とした時、 $(L-D)/D$ が-0.5以上0.5以下、好ましくは-0.4以上0.4以下、さらに好ましくは-0.3以上0.3以下とする。 $(L-D)/D$ が-0.5より小さいと、樹脂基体がプラズマの中心に近すぎるため、高温により、樹脂変形をとまってしまう。一方、0.5より大きいと、樹脂基体がプラズマの中心から遠すぎるため、活性種と考えられる炭化水素イオン数が十分でないため、炭素膜が被覆されない。

【0013】本発明の非晶質炭素膜の製造方法としては、イオンプレーティング法やスパッタリング法、例えばイオンビームスパッタリング等の物理蒸着法やプラズマCVD、マイクロ波CVD法、高周波CVD等の方法が挙げられる。これらの方法では、成膜装置内でプラズマを発生させて、気体をイオン化または励起するのであるが、この方法としては、気体を、例えば直流電圧を印加してプラズマ分解する方法、高周波を印加してプラズマ分解する方法、マイクロ波放電によってプラズマ分解する方法、電子サイクロトロン共鳴によってプラズマ分解する方法、および熱フィラメントによる加熱によって熱分解する方法等が挙げられる。

【0014】ただし、非平衡プラズマによりガスの温度を低くして樹脂基体への成膜するためには、高周波プラズマ、マイクロ波放電プラズマが好ましい。さらに、炭化水素ガスを流し、プラズマ発生エネルギー源としてマイクロ波を用い、基体にバイアス（高周波など）をかけることで、低圧化、低温化が図れるECR（電子サイクロトロン共鳴）法への応用ができるという観点で、マイクロ波プラズマCVD法がより好ましい。

【0015】この非晶質炭素膜を成膜形成するための原料ガスとしては、炭素原子と水素原子とを含有するガスが用いられる。このようなガスとしては、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン等

のアルカン系ガス類；エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン等のアルケン系ガス類；ペンタジエン、ブタジエン等のアルカジエン系ガス類；アセチレン、メチルアセチレン等のアルキン系ガス類；ベンゼン、トルエン、キシレン、インデン、ナフタレン、フェナントレン等の芳香族炭化水素系ガス類；シクロプロパン、シクロヘキサン等のシクロアルカン系ガス類；メタノール、エタノール等のアルコール系ガス類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系ガス類；メタナール、エタナール等のアルデヒド系ガス類が挙げられる。上記ガスは、単独で、または2種以上組み合わせて用いることができる。

【0016】他の原料ガスとしては、上記のガスと水素ガスとの混合ガス、上記のガスと、一酸化炭素ガス、二酸化炭素ガス等の酸素含有ガスとの混合ガス、水素ガスと、一酸化炭素ガス、二酸化炭素ガス等の酸素含有ガスとの混合ガス、酸素ガスと、水蒸気、一酸化炭素ガス、二酸化炭素ガス等の酸素含有ガスとの混合ガスなどが挙げられる。さらに、他の原料ガスとしては、上記原料ガスと希ガスとの混合ガスが挙げられる。例えば、ヘリウム、アルゴン、ネオン、キセノン等が挙げられ、これらは単独で、または2種以上組み合わせて用いることができる。

【0017】第1層での負の基体バイアスは、0V以上100V以下が好ましく、さらには0V以上50V以下、さらには0V以上30V以下が好ましい。100Vより大きいと、樹脂基体の変形を伴ってしまう。第2層以上での負の基体バイアスは、10V以上5000V以下が好ましく、さらに好ましくは50V以上1000V以下、さらに好ましくは100V以上500V以下である。10Vより小さいと膜を十分硬質化するだけの加速エネルギーが得られず、5000Vより大きくするのは、無駄に電力を消費するだけである。

【0018】非晶質炭素膜の樹脂基体表面に対する密着性を高めるために、必要に応じて、該基材表面を脱脂、脱水するための洗浄等の清浄化処理、乾燥処理、基材表面に真空容器内でAr等の不活性ガスや酸素ガス等の活性ガスから生成されるプラズマによるプラズマ処理などの公知の処理を行っても良い。

【0019】プラズマを発生させるために必要なエネルギー源として、1KHz～10GHz、好ましくは1MHz～5GHz、さらに好ましくは10MHz～3GHz、特にマイクロ波では2.45GHzの周波数が好適である。出力は10～1000W、好ましくは20～600W、さらに好ましくは30～300Wである。

【0020】系内の圧力は、0.01～100Pa、好ましくは0.1～50Pa、さらに好ましくは0.3～30Paである。

【0021】樹脂基体の熱による損傷を抑えるため、基体ホルダーを、冷媒を流通するなどして、冷却することが必要である。このときの冷媒の温度は-200～10

て、好ましくは $-100\sim 0^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $-50\sim -5^{\circ}\text{C}$ である。ここで基体ホルダーとは基体をのせる台であり、冷媒が流通出来る構造をしており、かつ負のrfバイアスを印加することのできる構造をしている。

【0022】このようにして得られる本発明の非晶質炭素膜が被覆された樹脂は、炭素膜が硬質かつ透明性に優れるため、樹脂基体が透明プラスチックの場合、用途としてディスプレイパネル、自動車用窓材、建築用窓材、高速道路用遮音板、高度なバリア性が要求されるプラスチックボトルなど耐摩耗性、透明性、耐薬品性、耐熱性、軽量性、が求められる材料として適用することができる。

【0023】

【実施例】次に本発明を実施例によって、さらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によりなんら限定されるものではない。

【0024】なお、例中の各物性は以下に示す方法に従って求めた。

【0025】(1) $(L-D)/D$

図1に示したように、導波管の中心から基体ホルダーまでの最短距離 L (cm) を測定し、さらに発生しているプラズマの中心(導波管の中心と一致)から基体方向へのプラズマの下端までの距離 D (cm) を測定し、 $(L-D)/D$ の式に代入し、算出した。

【0026】(2) 水素原子濃度

IR (日本バイオラド社製 FTS-60A) を用い、Siウエハー基板サンプルについて、C-H結合に関する赤外吸収スペクトルを測定し、すでに報告されている方法 (F. Fujimoto, et al., Jpn. J. Appl. Phys., No. 23, 810 (1984)) に従い、下式1に従って水素原子濃度を算出した。

【0027】

$HC = A \int (\alpha(\omega) / \omega) d\omega$ (式1)

ただし、HC: 水素原子濃度 (atoms/cm³)

ω : 波数 (cm⁻¹)

$\alpha(\omega)$: 波数 ω のときの吸収係数 (cm⁻¹)

$A = 1.0 \times 10^{11}$ (atoms/cm³)

(3) 膜厚

Siウエハー基板に修正液にてマスキングを施し、成膜後、超音波洗浄によりマスキングを除去後、デクタック3ST (Veeco-solan社製) を用いて、段差測定により、各層の膜厚測定を実施した。樹脂基体サンプルについては、同様にマスキングを実施し、トータルの膜厚測定を実施した。

【0028】(4) 基体変形

樹脂基体サンプルについて、目視により、変形の有無を調べた。

【0029】

○: 変形のなかったもの

×: 変形や発泡のあったもの

(5) 表面硬度

樹脂基体サンプルについて、ダイナミック微小硬度計DUH-201 (島津製作所(株)製)、三角錐圧子(115度)を用い、測定荷重10mNにおいて、表面硬度を測定した。

【0030】(6) 光線透過率

樹脂基体サンプルについて、UV-VIS分光計U-3210 (HITACHI製)を用い、500nmの波長における透過率(%)を測定した。

【0031】実施例1

基体ホルダー上に、樹脂基体としてポリカーボネートシート(PC1600、タキロン社製、1mm厚み)をセットし、さらにその横に、厚み測定とIR測定用にSiウエハー基体をセットした。基体ホルダー内を水/プロピレングリコール混合冷媒(-20°C 設定)を流通しながら冷却した。まずArガスを120ml/min流通し、圧力調整弁を用いて、25Paに設定し、マイクロ波の出力を100Wにし、基体表面の前処理として3分間プラズマ洗浄を実施した。その後、原料ガスとして、メタンガスを20ml/min、水素ガスを20ml/min、Arガスを120ml/min流通し、調整弁を用い、25Paにセットし、マイクロ波の出力を130Wにし、マッチングをとり、プラズマを発生させ、L、Dの長さを測定し、28分間かけて非晶質炭素膜第1層を被覆した。マイクロ波出力、ガスの流通を停止し、常圧に戻した後、樹脂基体サンプルはそのままにし、第2層用のSiウエハーを第1層用Siウエハーと取り替えた。さらに真空排気、第1層と同様の組成のガスを流通後、再び25Paにセットし、マイクロ波の出力を130Wにし、マッチングをとりプラズマを発生させ、負の基体バイアス値を150Vに設定し、2分間プラズマを発生させ、L、Dの長さを測定し、非晶質炭素膜第2層を被覆した。各々のサンプルの $(L-D)/D$ 、水素原子濃度、膜厚、基体変形、硬度、光線透過率についての結果も表1に示した。

【0032】実施例2

樹脂基体としてポリメチルメタクリレート(PMMA)シート(デラグラスA透明999、旭化成工業(株)製、1.5mm厚み)を用いたこと及び表1に示したように、マイクロ波の出力、基体バイアス、基体ホルダー位置を変更したこと以外は、実施例1と同様に実施した。

【0033】実施例3

樹脂基体としてポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(ルミラー250T60、東レ(株)製、0.25mm厚み)を用いたこと及び表1に示したように、第3層を被覆すること、マイクロ波の出力、基体バイアス、基体ホルダー位置を変更したこと、そして第1層、第2層、第3層の成膜時間を各々、26分間、2分間、

2分間としたこと以外は、実施例1と同様に実施した。

【0034】比較例1

実施例1の第2層の被覆を実施しなかった以外は、実施例1と同様に実施した。ただし成膜時間は30分間とした。表1の結果から硬度が低いことがわかった。

【0035】比較例2

実施例1の第1層の被覆を実施しなかった以外は、実施例1と同様に実施した。ただし成膜時間は30分間とした。表1の結果から基体変形を伴っていることがわかった。

【0036】比較例3

実施例1の第2層の被覆を実施しなかったこと及び基体ホルダーの位置を導波管に近づけたこと以外は、実施例1と同様に実施した。ただし成膜時間は30分間とした。表1の結果から基体変形を伴っていることがわかった。

*【0037】比較例4

実施例1の第2層の被覆を実施しなかったこと及び基体ホルダーの位置を導波管から遠ざけたこと以外は、実施例1と同様に実施した。ただし成膜時間は30分間とした。表1の結果から炭素膜が樹脂基体上に被覆されていないことがわかった。

【0038】これらの結果より、樹脂基体上に被覆する炭素膜の構造を含有水素原子量濃度の異なる炭素膜の多層構造とし、さらに樹脂基体側から最外表面層にかけて、含有水素原子量濃度が低くなるような多層構造を、プラズマの大きさと基体ホルダーの位置関係を制御し、また基体バイアスを基体樹脂側炭素膜層成膜時には極力小さくし、最外表面側炭素膜層成膜時には大きくすることにより、樹脂基体を変形させることなく、高硬度と高透明性を両立した炭素膜を被覆できることがわかった。

【0039】

【表1】

表1

		MW出力 (W)	基体バイアス (V)	(L-D)/D	水素原子濃度 *1	膜厚 (Å)	基体変形	硬度 (DUH)	光透過率 (%)
実施例1	第1層	130	0	-0.07	8.0	20000	○	—	—
	第2層	130	-150	0.04	0.47	2000	○	—	—
	total	—	—	—	—	21000	○	1500	81
実施例2	第1層	120	0	-0.14	4.8	25000	○	—	—
	第2層	120	-100	0.10	0.8	3000	○	—	—
	total	—	—	—	—	28000	○	1000	83
実施例3	第1層	180	0	-0.25	3.5	30000	○	—	—
	第2層	140	-50	-0.08	1.0	3000	○	—	—
	第3層	120	-300	-0.08	0.38	2000	○	—	—
	total	—	—	—	—	34000	○	2200	78
比較例1		130	0	-0.07	8.0	20000	○	150	86
比較例2		130	-150	0.04	0.45	1800	×	測定不可	測定不可
比較例3		130	0	-0.71	5.1	24000	×	測定不可	測定不可
比較例4		130	0	0.55	—	0	○	—	—

*1) $\times 10^{22}(\text{atoms}/\text{cm}^3)$

【0040】

【発明の効果】樹脂表面改質のために、マイクロ波プラズマCVD法を用い、樹脂基体を変形、溶解させることなく、樹脂基体上に炭素膜を被覆し、極めて高い硬度と※

※極めて高い透明性を両立することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の非晶質炭素膜が被覆された樹脂基体の成膜法の説明図。

【図1】

